

الله يحيى

111 UCP 18167

OCKET NO. 41000-128

**(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

**⑫ Offenlegungsschrift  
⑬ DE 101 17 663 A 1**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**H01L 51/40**  
H01L 51/20  
H01L 51/30

① Aktenzeichen: 101 17 663.5  
② Anmeldetag: 9. 4. 2001  
③ Offenlegungstag: 17. 10. 2002

⑦ Anmelder:  
Samsung SDI Co., Ltd., Suwon, Kyonggi, KR

⑧ Vertreter:  
Anwaltskanzlei Gulde Hengelhaupt Ziebig & Schneider, 10117 Berlin

(72) Erfinder:  
Humbs, Werner, Dr., 12555 Berlin, DE

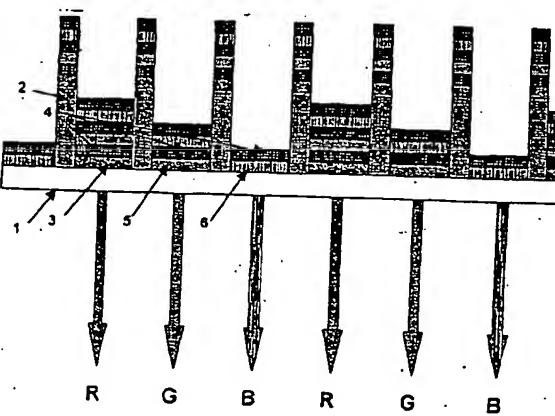
(56) Entgegenhaltungen:  
US 61 46 715  
WO 99 03 157 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**  
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt.

54) Verfahren zur Herstellung von Matrixanordnungen auf Basis verschiedenartiger organischer leitfähiger Materialien

55) Bisher erfolgt die Herstellung von Matrixanordnungen auf Basis organischer leitfähiger Materialien, z. B. vollfarbiger polymerer OLEDs, durch Druckverfahren, wie Tintenstrahldrucken. Die Effizienz von tintengestrahlten Filmen ist jedoch sehr gering.

Nach dem hier vorliegenden Verfahren erfolgt die Herstellung dadurch, dass auf ein Substrat vollflächig eine Anodenschicht sowie eine strukturierte Photolackschicht, deren Struktur einer Pixel-Matrix entspricht, aufgetragen werden, anschließend eine erste Schicht eines organischen Materials aufgebracht und eine metallische Kathodenschicht aufgedampft wird, danach mittels Laserablation in den Bereichen, die für andersartige Pixel vorgesehen sind, die Kathodenschicht und die darunter befindliche erste Schicht des organischen Materials wieder abgetragen werden, anschließend eine Schicht eines weiteren, andersartigen organischen Materials aufgebracht und wiederum eine metallische Kathodenschicht aufgedampft wird und der Vorgang der Laserablation in den Bereichen, die für andersartige Pixel vorgesehen sind, und das Aufbringen einer weiteren organischen Schicht und Aufdampfen einer Kathodenschicht entsprechend der Anzahl der verschiedenenartigen Pixel wiederholt wird.



DE 101 17 663 A 1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Matrixanordnungen auf Basis verschiedenartiger organischer leitfähiger Materialien, z. B. Mehrfarben-Leuchtdioden-Displays aus elektrolumineszenten Polymeren oder niedermolekularen Leuchtstoffen (OLED), Sensorfelder u. ä.

[0002] Zur Herstellung von organischen Leuchtdioden auf polymerer Basis sind Verfahren z. B. nach EP 0423283, WO 90/13148 oder US 5,869,350 bekannt.

[0003] Die Herstellung von organischen Leuchtdioden auf Basis niedermolekularer Leuchtstoffe ist z. B. aus US 4,769,292 und US 4,720,432 bekannt.

[0004] Bisher erfolgt die Herstellung vollfarbiger polymerer OLEDs durch Druckverfahren, wie Tintenstrahldrucken. Entsprechende Verfahren sind in EP 0940796, EP 0940797, EP 0989778, WO 99/43031, WO 99/66483, WO 98/28946, US 6,087,196, WO 00/12226 und WO 00/19776 beschrieben. Beim Tintenstrahldrucken wird mittels eines Tintenstrahldruckers jeweils ein Polymertropfen für jedes Pixel auf ein Substrat aufgebracht. Die Anordnung kann dabei so gewählt sein, dass die Polymertropfen zwischen zwei Elektroden in einer gemeinsamen Ebene oder Elektroden und Polymer übereinander liegen, wobei dann eine Elektrode aus transparentem Material hergestellt ist. Durch Anordnen verschiedenfarbig lichtemittierender Pixel in einer Matrix entsteht so ein Vollfarben-OLED-Bildschirm.

[0005] Nach EP 0908725 wird auf die gleiche Weise ein Sensorfeld mit verschiedenenartigen Polymeren hergestellt, indem Polymertropfen mittels eines Tintenstrahldruckers zwischen zwei benachbarte, auf einem Substrat angeordnete Mikroelektroden gestrahlt werden.

[0006] Die Effizienz von tintengestrahlten polymeren Filmen ist weitaus geringer als die von aufgeschleuderten polymeren Schichten. Darüber hinaus werden für das Tintenstrahlverfahren besondere Anforderungen an die Polymerlösung gestellt, wie z. B. Verwendung von hochsiedendem Lösungsmittel, hohe Stabilität bei der Tropfenbildung, gute Benetzung der Substratoberfläche sowie Benetzung der Druckköpfe. Dies erfordert aufwendiges Optimieren vorhandener Polymerlösungen. Darüber hinaus muss das Substrat, auf das die Polymere gestrahlt werden, Pixel mit Kavitäten aufweisen, in die jeweils der Tropfen gedrückt wird, damit dieser nicht auseinander und in ein benachbartes Pixel läuft. Bei immer höheren Auflösungen bei den Bildschirmen müssen immer kleinere Pixel, die immer näher beieinander liegen, auf die Substrate aufgebracht werden. Dabei stößt man an die physikalische Grenze, was die Größe der Tropfen bei einer bestimmten Viskosität der Polymerlösung und der entsprechenden Druckkopftechnik betrifft. Das hat zur Folge, dass ein Tropfen unausweichlich den benachbarten Pixel trifft und das Display unbrauchbar wird.

[0007] Die Herstellung vollfarbiger OLEDs auf Basis niedermolekularer Leuchtstoffe wird durch Verdampfen der Leuchtstoffe unter Verwendung von Schattenmasken erreicht. Diese Technik ist in den Patenten US 6,153,254 und US 2,742,129 beschrieben.

[0008] Beim Verdampfen niedermolekularer Leuchtstoffe benutzt man Schattenmasken zur Strukturierung der einzelnen Farben. Dies hat zur Folge, dass für die verschiedenen geforderten Farben rot, grün und blau unterschiedliche Schattenmasken zum Einsatz kommen müssen, was einen zusätzlichen Kostenfaktor bedeutet. Diese Schattenmasken sind beim Verdampfen einem thermischen Stress ausgesetzt und darüber hinaus werden sie mit der Zeit durch die verdampften Stoffe verschmutzt. Dies erfordert aufwendiges Reinigen der Schattenmasken und den regelmäßigen Ersatz

dieser Schattenmasken. Beim Einsatz größerer Schattenmasken für größere Substrate stellt die Gravitationskraft ein zusätzliches Problem dar, da die Schattenmasken zum Durchhängen tendieren und die Auflösung in der Mitte der zu beschichtenden Substrate nicht mehr gewährleistet ist.

[0009] Die Anwendung von Laserablation bei organischen Leuchtdioden wird in EP 0758192, WO 98/53510 sowie in der Veröffentlichung von Noah et al., Applied Physics Letters, Vol. 69, Nr. 24, 1996, Seiten 3650-3652 beschrieben. Durch die Verwendung der Laserablation lassen sich OLEDs herstellen, deren Schichtfolge Anode, lichtemittierende Schicht und Kathode übereinander angeordnet ist. Auf ein transparentes Substrat wird dabei eine ebenfalls transparente Anodenschicht aufgebracht, auf diese dann eine zusammenhängende lichtemittierende Schicht und darauf eine metallische Kathodenschicht. Mittels Laser wird dann die Kathodenschicht und die lichtemittierende Schicht in einzelne Pixel aufgetrennt. Die Methode ist wegen der gleichartigen lichtemittierenden Schicht nur zur Herstellung einzelner OLEDs oder einfarbiger OLED-Displays geeignet.

[0010] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, mit dem hochwertige Matrixanordnungen auf Basis organischer, leitfähiger Materialien, das heißt mit hoher Pixelauflösung, mit einfachen technologischen Mitteln herstellbar sind.

[0011] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst durch die Merkmale des Anspruchs 1. Zweckmäßige Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0012] Das Verfahren besteht aus einer Kombination aus Aufschleudern (Spin-Coating) oder Aufdampfen von organischem Material, z. B. elektrolumineszenten Polymeren bzw. niedermolekularen Leuchtstoffen, und Laser-Ablation.

[0013] Für einen Vollfarben-Bildschirm sind dabei prinzipiell acht Schritte nötig. Voraussetzung ist zunächst ein für organische Leuchtdioden notwendiges Glassubstrat, das bereits mit einer transparenten Anode, im allgemeinen Indium-Zinn-Oxid (ITO), sowie zweckmäßig mit einer Lochtransportschicht, im allgemeinen Polyethylenedioxythiophen (PEDOT), Polyanilin (PANI) oder Tetraphenyldiamin (TPD) und Triarylamin beschichtet ist und auf der sich eine vorstrukturierte Photolackschicht befindet. Diese Photolackschicht bildet Kanäle aus, in die später die einzelnen lichtemittierenden Polymere oder niedermolekularen Leuchtstoffe aufgetragen werden (rot, grün und blau).

[0014] Bei Verwendung von lichtemittierendem Polymer wird z. B. zunächst eines der Polymere, z. B. das rot emittierende, ganzflächig auf das Substrat aufgeschleudert. Anschließend wird ganzflächig die Kathode aufgedampft. Die Kathode besteht typischerweise aus LiF/Al, Ca/Ag, Ca/Al, LiF/Ca/Al, LiF/Ca/Ag, Yb/Al, Yb/Ag, LiF/Yb/Al, LiF/Yb/Ag oder einem anderen geeigneten Kathodenmaterial. Danach werden die Linien, in denen später die andersfarbig emittierenden Polymere aufgebracht werden, mit Hilfe von Laserablation frei gemacht. Dabei wird die Leistung des Lasers so eingestellt, dass lediglich Metall und Licht emittierendes Polymer abliert werden, nicht jedoch die Lochtransportschicht. Dies gilt für alle weiteren Ablations-Schritte. Als nächstes wird das zweite Polymer, z. B. das grün emittierende, ganzflächig auf das Substrat aufgeschleudert. Anschließend wird wiederum ganzflächig die Kathode aufgedampft. Danach werden die Linien, in denen später das letzte andersfarbig emittierenden Polymer aufgebracht wird, mit Hilfe von Laserablation frei gemacht. Als vorletzter Schritt wird z. B. das blau emittierende Polymer, ganzflächig auf das Substrat aufgeschleudert. Schließlich wird wiederum ganzflächig die Kathode aufgedampft. Nach dem Anschluss der Kontakte und dem Treiben der einzelnen Pixel

erhält man ein vollfarbiges OLED Display.

[0015] Das Aufschleudern (Spin-Coating) von polymeren Filmen ist eine Technik, die hinsichtlich der Effizienz und Homogenität qualitativ hochwertige lichtemittierende Polymerfilme liefert. Des weiteren entfällt das Problem der Positionierung von Tropfen, das beim Tintenstrahl-Druckverfahren auftrat. Außerdem können kommerziell erhältliche Polymere oder Polymerlösungen verwendet werden, ohne diese hinsichtlich der Tropfenbildung zu optimieren oder zu verändern zu müssen. Darüber hinaus ist es mit der vorhandenen Lasertechnik möglich, Strukturen im Sub-Mikrometer-Bereich zu ablieren. Das hat zur Folge, dass ohne weiteres Bildschirme mit höchster Auflösung hergestellt werden können. Auch die Anwendung auf größere Substrate ist gewährleistet, da zum einen die Möglichkeit besteht, die Laser über das zu strukturierende Substrat zu scannen oder zum anderen die Laserstrahlen soweit aufzuweiten, dass sie über das gesamte Substrat reichen.

[0016] Das Verfahren soll anschließend anhand eines in den Zeichnungen dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert werden. Es zeigen 20

[0017] Fig. 1 ein für das Verfahren vorbehandeltes Substrat eines OLED-Displays,

[0018] Fig. 2 das OLED-Display nach dem ersten Verfahrensschritt, 25

[0019] Fig. 3 das OLED-Display nach dem zweiten Verfahrensschritt,

[0020] Fig. 4 das OLED-Display nach dem dritten Verfahrensschritt,

[0021] Fig. 5 das OLED-Display nach dem vierten Verfahrensschritt, 30

[0022] Fig. 6 das OLED-Display nach dem fünften Verfahrensschritt,

[0023] Fig. 7 das OLED-Display nach dem sechsten Verfahrensschritt, 35

[0024] Fig. 8 das OLED-Display nach dem siebten Verfahrensschritt und

[0025] Fig. 9 das fertige OLED-Display nach dem achten Verfahrensschritt.

[0026] Fig. 1 zeigt ein für organische Leuchtdioden notwendiges Glassubstrat 1, das mit einer transparenten Anode aus Indium-Zinn-Oxid (ITO) sowie einer Lochtransportschicht aus Tetraphenyldiamin (TPD) und Triarylamin beschichtet ist (letztere nicht gezeigt) und auf der sich eine vorstrukturierte Photolackschicht 2 befindet. Die Photolack- 40 schicht 2 bildet Kanäle, in die die einzelnen lichtemittierenden Schichten (Polymere oder niedermolekulare Leuchtstoffe) aufgetragen werden (rot, grün und blau). Im gezeigten Fall soll die lichtemittierende Schicht ein niedermolekularer Leuchtstoff 3 sein. 45

[0027] Zunächst wird eines der niedermolekularen Leuchtstoffe, z. B. der rot emittierende Leuchtstoff 3, ganzflächig auf das Substrat 1 aufgedampft (Fig. 2). Anschließend wird ganzflächig eine Kathodenschicht 4 aufgedampft (Fig. 3). Danach werden die Linien, in denen später die andersfarbig emittierenden niedermolekularen Leuchtstoffe aufgebracht werden sollen, mit Hilfe von Laserablation wieder frei gemacht (Fig. 4). Dabei wird die Leistung des Lasers so eingestellt, dass lediglich Metall der Kathodenschicht 4 abliert wird, nicht jedoch die Lochtransportschicht. Dies gilt für alle weiteren Ablations-Schritte. Als nächstes wird der zweite niedermolekulare Leuchtstoff, z. B. der grün emittierende Leuchtstoff 5, ganzflächig auf das Substrat 1 aufgedampft (Fig. 5). Anschließend wird wiederum ganzflächig die Kathodenschicht 4 aufgedampft 55 (Fig. 6). Danach werden die Linien, in denen später der dritte, andersfarbig emittierende niedermolekulare Leuchtstoff aufgebracht werden soll, mit Hilfe von Laserablation

frei gemacht (Fig. 7). Als vorletzter Schritt wird der blau emittierende niedermolekulare Leuchtstoff 6 ganzflächig auf das Substrat 1 aufgedampft (Fig. 8). Schließlich wird wiederum ganzflächig die Kathodenschicht 4 aufgedampft (Fig. 9). Nach dem Anschluss der Kontakte und dem Treiben der einzelnen Pixel erhält man ein vollfarbiges OLED Display.

#### Bezugszeichenliste

- 10 1 Glassubstrat
- 2 Photolackschicht
- 3 Leuchtstoff
- 4 Kothodenschicht
- 15 5 Leuchtstoff
- 6 Leuchtstoff

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Matrixanordnungen auf Basis verschiedenartiger organischer leitfähiger Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass auf ein Substrat vollflächig eine Anodenschicht sowie eine strukturierte Photolackschicht, deren Struktur einer Pixel-Matrix entspricht, aufgetragen werden, anschließend eine erste Schicht eines organischen Materials aufgebracht und eine metallische Kathodenschicht aufgedampft wird, danach mittels Laserablation in den Bereichen, die für andersartige Pixel vorgesehen sind, die Kathodenschicht und die darunter befindliche erste Schicht des organischen Materials wieder abgetragen werden, anschließend eine Schicht eines weiteren, andersartigen organischen Materials aufgebracht und wiederum eine metallische Kathodenschicht aufgedampft wird und der Vorgang der Laserablation in den Bereichen, die für andersartige Pixel vorgesehen sind, und das Aufbringen einer weiteren organischen Schicht und Aufdampfen einer Kathodenschicht entsprechend der Anzahl der verschiedenenartigen Pixel wiederholt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass für die Anodenschicht ein transparentes Material verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass als organisches Material eine lichtemittierende Schicht verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen Anodenschicht und den lichtemittierenden Schichten eine Lochtransportschicht aufgebracht wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die lichtemittierende Schicht jeweils ein aufgeschleudertes elektrolumineszenzes Polymer ist.
6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die lichtemittierende Schicht jeweils ein aufgedampfter niedermolekularer Leuchtstoff ist.
7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Lochtransportschicht aus Polyethylendioxythiophen besteht.
8. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Lochtransportschicht aus Polyanilin besteht.
9. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Lochtransportschicht aus Tetraphenyldiamin und Triarylamin besteht.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kathode aus LiF/AI besteht.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Kathode aus Ca/Ag oder Ca/Al besteht.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Kathode aus LiF/Ca/Al 5 oder LiF/Ca/Ag besteht.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Kathode aus Yb/Al oder Yb/Ag besteht.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Kathode aus LiF/Yb/Al 10 oder LiF/Yb/Ag besteht.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Leistung des Lasers bei der Laserablation so eingestellt wird, 15 dass nur die Kathodenschicht und die darunter befindliche organische Schicht abgetragen werden.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass, als Anodenmaterial Indium-Zinn-Oxid verwendet wird. 20

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

25

30

35

40

45

50

55

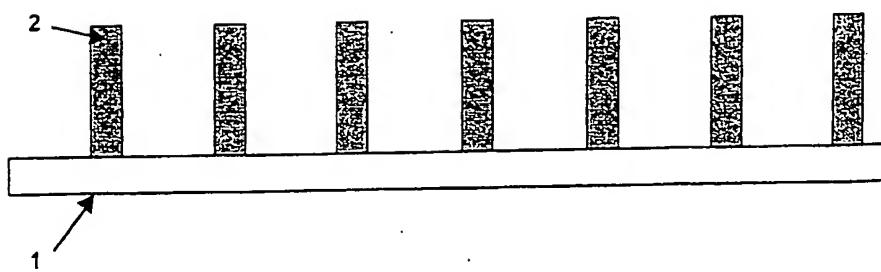
60

65

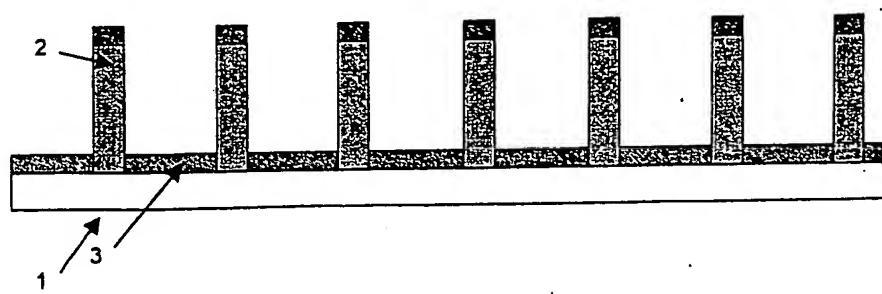
- Leerseite -

)

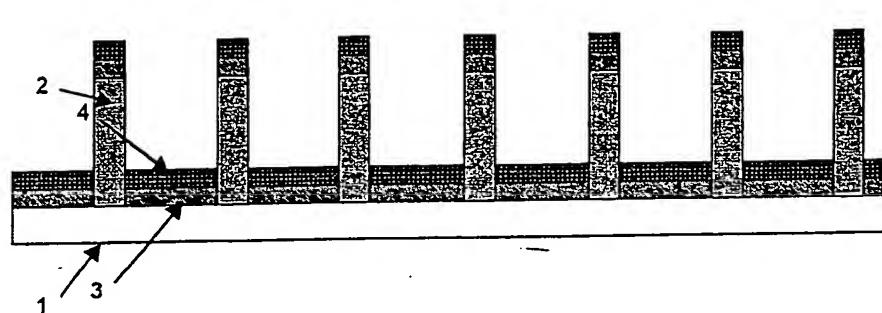
Figur 1



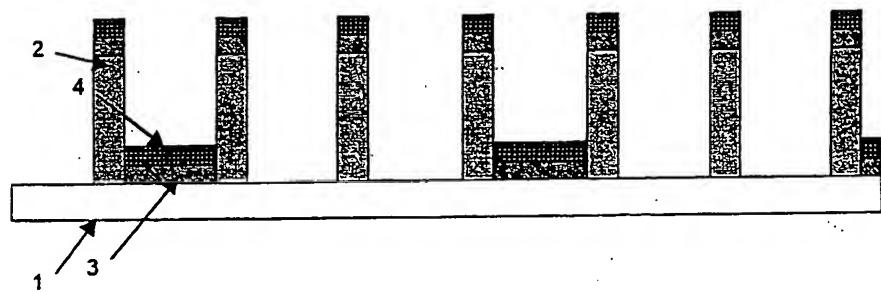
Figur 2



Figur 3

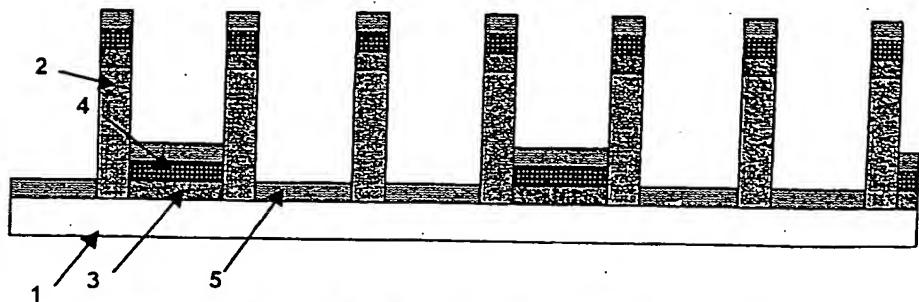


Figur 4

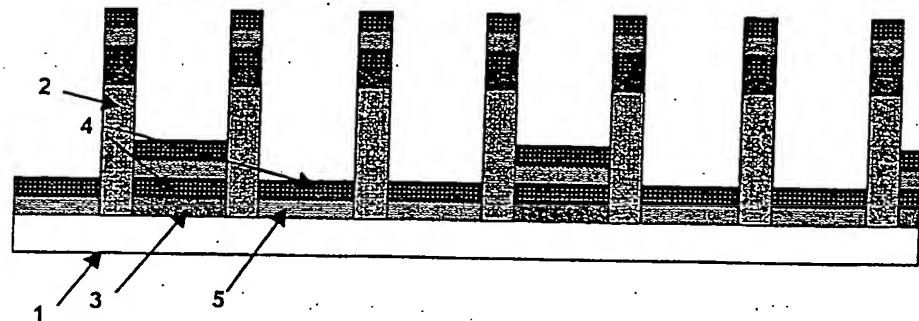


BEST AVAILABLE COPY

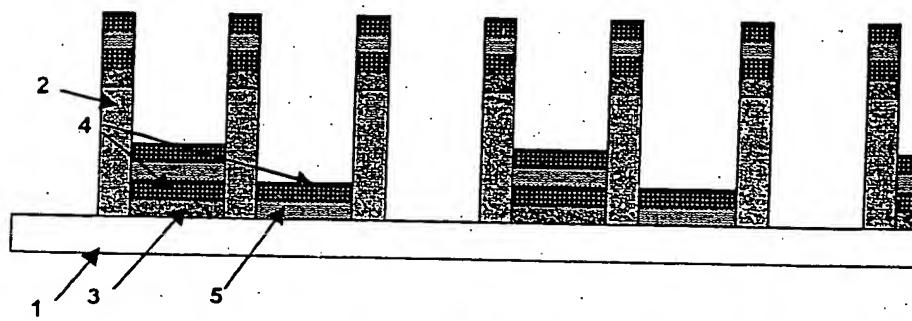
Figur 5



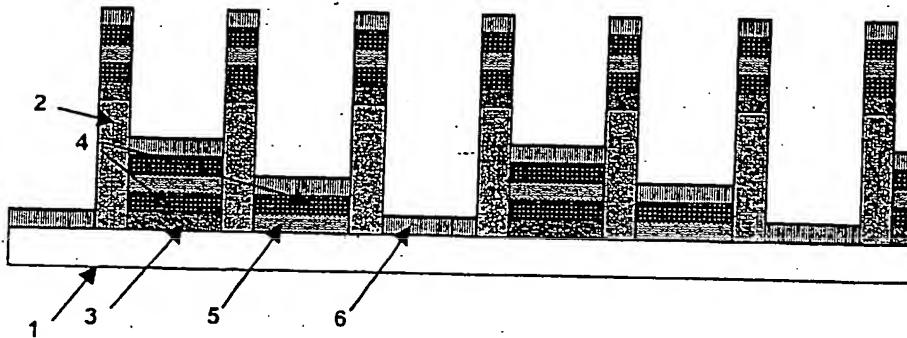
Figur 6



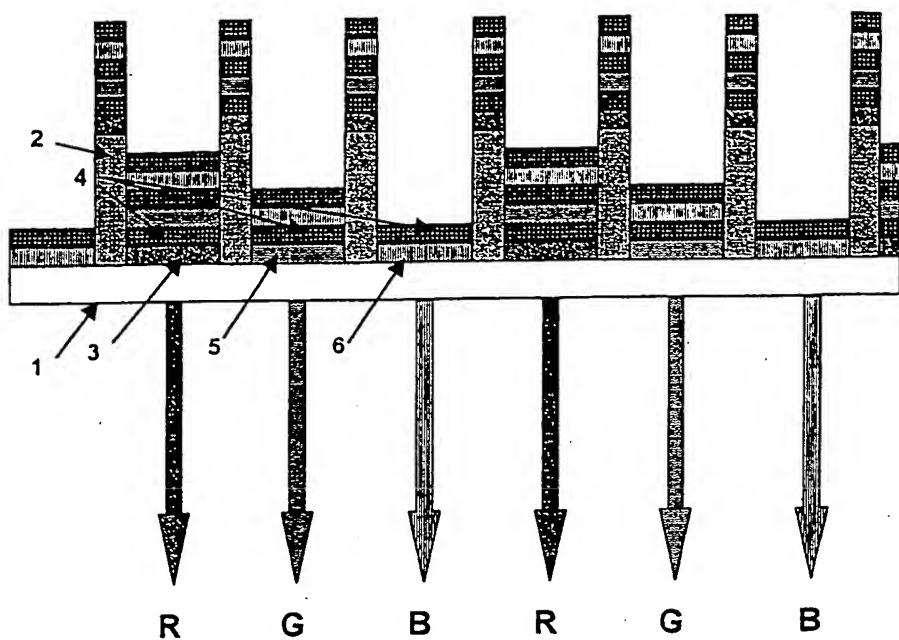
Figur 7



Figur 8



Figur 9



BEST AVAILABLE COPY